



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2013154653/02, 09.12.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
09.12.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.12.2013

(45) Опубликовано: 10.04.2015 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2347828 C2, 27.02.2009. RU 2319755 C2, 20.03.2008. RU 2221886 C2, 20.01.2004. RU 2356961 C2, 27.05.2009. US 4285914 A, 25.08.1981. WO 8908723 A1, 21.09.1989. GB 970992 A, 23.09.1964

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19, УрФУ,  
Центр интеллектуальной собственности, Марк  
Т.В.

(72) Автор(ы):

Зеленин Виктор Иванович (RU),  
Самойлов Валерий Иванович (KZ),  
Оналбаева Жанар Сагидолдиновна (KZ),  
Куленова Наталья Анатольевна (KZ),  
Борсук Александр Николаевич (KZ)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования "Уральский  
федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина (RU)

**(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИТИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии, в частности к способу переработки литиевых концентратов. Способ включает сульфатизацию концентрата серной кислотой, выщелачивание сульфатизированного концентрата, разделение пульпы выщелачивания на сульфатный раствор и нерастворимый кек. После промывки кека проводят сушку промытого кека. Далее ведут приготовление шихты из сухого кека с карбонатами лития, калия, натрия, оксидами магния, кальция, титана, цинка, трехвалентного хрома и с криолитом. Затем проводят плавление шихты, слив полученного плава в заливочную форму, его охлаждение, извлечение формовки и

ее термообработку с образованием ситалла. В качестве исходного сырья используют лепидолитовый концентрат, который сульфатизируют при температуре 95÷100°C в течение 4-6 мин. При приготовлении шихты из сухого кека с карбонатами, оксидами и криолитом расход карбоната лития и карбоната калия составляет соответственно 11,1÷11,3 мас.% и 4,2÷4,3 мас.%. Техническим результатом является полное извлечение лития и калия в целевые продукты и снижение энергозатрат за счет снижения времени декрипитации и расхода реагентов. 1 табл., 1 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 547 052** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

*C22B* 26/12 (2006.01)

*C22B* 3/08 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013154653/02, 09.12.2013

(24) Effective date for property rights:  
09.12.2013

Priority:

(22) Date of filing: 09.12.2013

(45) Date of publication: 10.04.2015 Bull. № 10

Mail address:

620002, g.Ekaterinburg, K-2, ul. Mira, 19, UrFU,  
Tsentr intellektual'noj sobstvennosti, Marks T.V.

(72) Inventor(s):

Zelenin Viktor Ivanovich (RU),  
Samojlov Valerij Ivanovich (KZ),  
Onalbaeva Zhanar Sagidoldinovna (KZ),  
Kulnova Natal'ja Anatol'evna (KZ),  
Borsuk Aleksandr Nikolaevich (KZ)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
professional'nogo obrazovaniya "Ural'skij  
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta  
Rossii B.N. El'tsina (RU)

(54) **METHOD OF LITHIUM CONCENTRATE PROCESSING**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: method includes concentrate sulphating by sulphuric acid, leaching of the sulphated concentrate, leached pulp separation to sulphate solution and insoluble cake. After cake washing its drying is performed. Then charge out of dry cake with lithium, potassium, sodium carbonates, magnesium, calcium, titanium, zinc oxides, trivalent chrome and cryolite is prepared. The charge is melted, produced melt is poured in the mould, cooled, moulding is removed and heat treated with ceramised glass creation. As the initial feed

the lepidolite concentrate is used, it is sulphated at 95÷100°C for 4-6 minutes. During charge making out of dry cake with carbonates, oxides and cryolite the lithium carbonate and potassium carbonate consumption is 11.1÷11.3 wt % and 4.2÷4.3 wt %, respectively.

EFFECT: complete extraction of lithium and potassium to target products and decreased energy consumption due to decreasing of decrepitation time and chemical consumption.

1 tbl, 1 ex

Изобретение относится к металлургии, в частности к переработке лепидолитовых концентратов.

Основными промышленными минералами лития являются лепидолит ( $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{F,OH}]_2$ ) и сподумен ( $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ) [1, стр.12-18, 20].

Литиевые концентраты (лепидолитовые, сподуменовые и др.) используются как для производства технических соединений лития, так и для стеклокерамического производства [2, стр.204-205].

Для извлечения лития из лепидолита может быть использовано большое число известных способов: серно-кислотных, известковых, сульфатных и др. [1, стр.121-154].

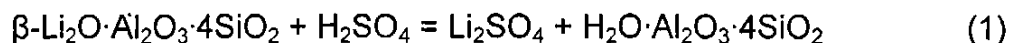
Известен способ извлечения лития из лепидолитового концентрата [1, стр.121-122, 2, стр.231], принятый за аналог, включающий сульфатизацию минерала серной кислотой и постепенное нагревание от 120°C до 340°C в течение 8,25 ч. Спекшуюся массу выщелачивают водой; нерастворимый остаток (кек) отфильтровывают. При этом степень извлечения лития в раствор составляет 94%.

Для выделения алюминия из отфильтрованного сульфатного раствора в виде квасцов к нему прибавляют  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; далее для окончательного удаления алюминия раствор обрабатывают карбонатом кальция. После выделения из раствора железа, марганца, кальция щавелевой кислотой и аммиаком получают чистый раствор сульфата лития.

Недостатком способа-аналога переработки лепидолитового концентрата является то, что он не предусматривает возможности использования литийсодержащего кека со стадии выщелачивания в производстве литиевых стеклокерамических масс-ситаллов. Кроме того, способ-аналог характеризуют низкое извлечение лития из концентрата на стадии его вскрытия, большие энергоемкость и продолжительность процесса вскрытия.

Для извлечения лития из сподуменного концентрата может быть использовано большое число известных способов, в том числе серно-кислотный [1, стр.143-144].

В серно-кислотном процессе, принятом за аналог, литий извлекают селективно путем предварительного активирующего обжига (декрипитации) сподумена при 1100°C и последующей обработки активированного сырья серной кислотой при 250°C в течение 1 ч. Обжиг природной  $\alpha$ -модификации сподумена приводит к изменению кристаллической решетки минерала с образованием  $\beta$ -сподумена, что делает возможным перевод 99% мас. и более лития из сподумена в водорастворимый сульфат действием серной кислоты:



Второй продукт реакции -  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ , в процессе последующего водного выщелачивания сульфатизированного сырья остается в нерастворимом остатке. Пульпу выщелачивания нейтрализуют известняком до pH 6,0-6,5 и затем фильтруют с получением раствора сульфата лития и кека, который промывают водой от сульфата лития и сбрасывают в отвал.

Недостатком способа-аналога переработки сподуменного концентрата является высокая энергоемкость процессов декрипитации и вскрытия концентрата, а также большой объем отвального кека. Кроме того, способ-аналог не предусматривает возможности использования кека, содержащего остаточное количество лития, в производстве литиевых стеклокерамических масс-ситаллов.

Наиболее близким по совокупности признаков к заявляемому изобретению является способ переработки кека, образующегося после выщелачивания сульфатизированного концентрата  $\beta$ -сподумена с получением литиевых ситаллов [3].

Согласно указанному способу, принятому за прототип, сподуменовый концентрат перерабатывают по способу-аналогу, т.е. подвергают предварительной термоактивации (декрипитирующему обжигу при  $1100^{\circ}\text{C}$ ), сульфатизации декрипитированного концентрата 93%-ной серной кислотой при температуре  $250^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч с получением

5 пульпы выщелачивания сульфатизированного концентрата. После проведения выщелачивания полученную сернокислую пульпу фильтруют. Отфильтрованный кек со стадии выщелачивания промывают и сушат до постоянного веса при  $120^{\circ}\text{C}$ . Высушенный кек смешивают с карбонатами лития, калия, натрия, оксидами магния, кальция, титана, цинка, трехвалентного хрома, с криолитом, добавка которых к кеку

10 составляет соответственно, % мас.:  $15\div 20$ ,  $9\div 11$ ,  $9\div 10$ ,  $4\div 5$ ,  $20\div 24$ ,  $7\div 8$ ,  $3\div 4$ ,  $0,2\div 0,6$ ,  $2\div 3$ . Приготовленную смесь расплавляют при  $1350^{\circ}\text{C}$ , полученный плав выдерживают в течение 30 мин при указанной температуре, выполняя варку ситалла. Плав сливают в заливочную форму и охлаждают до  $18\div 22^{\circ}\text{C}$ . Затем полученную формовку извлекают из формы и подвергают объемной кристаллизации с получением стеклокристаллического

15 материала ситалла (объемную кристаллизацию выполняют путем нагрева формовки в течение 1 ч до  $600\div 800^{\circ}\text{C}$ ).

Преимуществом способа-прототипа, в сравнении со способами-аналогами, является то, что он позволяет использовать отвальный литийсодержащий кек в производстве ситаллов. Вместе с тем он не лишен недостатков. Недостатком способа-прототипа

20 является то, что он характеризуется большой энергоемкостью и высокой продолжительностью процесса декрипитации и вскрытия концентрата. Кроме того, способ-прототип ограничивает сырьевую базу производств литиевых ситаллов лишь кеком от переработки сподуменового концентрата, использование которого требует повышенного расхода дорогостоящих карбоната лития и карбоната калия.

Задачей заявляемого изобретения является разработка способа переработки литиевого концентрата, обеспечивающего снижение энергоемкости и продолжительности

25 процесса активации и вскрытия концентрата с высоким извлечением из него лития и других ценных компонентов на основе использования при вскрытии сырья лепидолитового концентрата и переработки кека со стадии выщелачивания сульфатизированного лепидолитового концентрата для получения литиевых ситаллов.

30

Сущность заявляемого способа переработки литиевого концентрата заключается в том, что, в отличие от известного способа-прототипа, он включает сульфатизацию концентрата серной кислотой, выщелачивание сульфатизированного концентрата, разделение пульпы выщелачивания на сульфатный раствор и нерастворимый кек,

35 промывку кека от сульфатного раствора, сушку промытого кека, приготовление шихты из сухого кека с карбонатами лития, калия, натрия, оксидами магния, кальция, титана, цинка, трехвалентного хрома и с криолитом, плавление приготовленной шихты, слив полученного плава в заливочную форму, его охлаждение, извлечение полученной формовки из формы и термообработку формовки с образованием ситалла, согласно

40 заявляемому изобретению в качестве сырья используется лепидолитовый концентрат, который без предварительной термоактивации сульфатизируют при температуре  $95\div 100^{\circ}\text{C}$  в течение  $4\div 6$  мин, а приготовление шихты из сухого кека с карбонатами, оксидами и криолитом осуществляют при расходе карбоната лития и карбоната калия соответственно  $11,1\div 11,3\%$  мас. и  $4,2\div 4,3\%$  мас.

Решение поставленной задачи и достижение соответствующих технических результатов обеспечивается тем, что в известном способе переработки литиевого концентрата, включающем сульфатизацию концентрата серной кислотой, выщелачивание сульфатизированного концентрата, разделение пульпы выщелачивания

на сульфатный раствор и нерастворимый кек, промывку кека от сульфатного раствора, сушку промытого кека, приготовление шихты из сухого кека с карбонатами лития, калия, натрия, оксидами магния, кальция, титана, цинка, трехвалентного хрома и с криолитом, плавление приготовленной шихты, слив полученного плава в заливочную форму, его охлаждение, извлечение полученной формовки из формы и термообработку формовки с образованием ситалла, согласно заявляемому изобретению в качестве сырья используется лепидолитовый концентрат, который без предварительной термоактивации сульфатизируют при температуре  $95\div 100^{\circ}\text{C}$  в течение  $4\div 6$  мин, а приготовление шихты из сухого кека с карбонатами, оксидами и криолитом осуществляют при расходе карбоната лития и карбоната калия соответственно  $11,1\div 11,3\%$  мас. и  $4,2\div 4,3\%$  мас.

Данный способ позволяет снизить энергоемкость и продолжительность процесса вскрытия сырья за счет исключения процесса предварительной термоактивации сырья, а также снижения температуры сульфатизации с  $250^{\circ}\text{C}$  до  $95\div 100^{\circ}\text{C}$  и продолжительности с 1 ч до  $4\div 6$  мин. Кроме того, при переработке кека со стадии выщелачивания сульфатизированного лепидолитового концентрата для получения литиевых ситаллов снижается расход дорогостоящих карбоната лития с  $15\div 20\%$  мас. до  $11,1\div 11,3\%$  мас. и карбоната калия с  $9\div 11\%$  мас. до  $4,2\div 4,3\%$  мас.

Пример осуществления способа.

Для реализации данного способа навеску лепидолитового концентрата (с содержанием лития и калия  $2,17\%$  мас. и  $7,12\%$  мас.) массой 600 г, измельченного до крупности  $-0,045$  мм, смешивают последовательно с водой ( $0,8$  мл/г концентрата), затем с  $93\%$ -ной серной кислотой ( $0,6$  мл/г концентрата) при  $95\div 100^{\circ}\text{C}$  в течение  $4\div 6$  мин. Сульфатизированный концентрат выщелачивают водой, полученную пульпу выщелачивания фильтруют с получением раствора сульфата лития и нерастворимого кека. Кек подвергают 2-кратной фильтр-репульпационной отмывке водой от сульфата лития и сушат до постоянного веса при  $120^{\circ}\text{C}$ . Сухой кек содержит  $\sim 0,81\%$  мас. лития и  $\sim 2,7\%$  мас. калия и является низкосортным литиевым концентратом с повышенным содержанием калия (при этом извлечение лития и калия из концентрата в раствор составляет порядка  $72\div 73\%$  по каждому компоненту). Навеску сухого кека массой 400 г шихтуют карбонатами лития, калия, натрия, оксидами магния, кальция, титана, цинка, трехвалентного хрома, криолитом, добавка которых к кеку составляет соответственно, % мас.:  $11,1\div 11,3$ ,  $4,2\div 4,3$ ,  $9,0\div 10,0$ ,  $4,0\div 5,0$ ,  $20,0\div 24,0$ ,  $7,0\div 8,0$ ,  $3,0\div 4,0$ ,  $0,2\div 0,6$ ,  $2,0\div 3,0$ . Полученную шихту расплавляют при  $1350^{\circ}\text{C}$  и выдерживают плав 30 мин при указанной температуре. Затем плав сливают в металлическую заливочную форму и охлаждают до  $18\div 22^{\circ}\text{C}$ . Полученную после охлаждения плава формовку извлекают из формы и проводят объемную кристаллизацию материала формовки путем ее нагрева в течение 1 ч до  $600\div 800^{\circ}\text{C}$  с образованием ситалла.

Также проведена переработка сподуменового концентрата по способу-прототипу, включающему декрипитацию концентрата при  $1100^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч, сульфатизацию декрипитированного концентрата при  $250^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч, выщелачивание сульфатизированного концентрата, разделение пульпы выщелачивания на сульфатный раствор и кек, отмывку кека от раствора сульфата лития, сушку кека, шихтовку высушенного кека с карбонатами лития, калия, натрия, оксидами магния, кальция, титана, цинка, трехвалентного хрома, с криолитом (добавка которых к кеку составляет соответственно, % мас.:  $15,0\div 20,0$ ,  $9,0\div 11,0$ ,  $9,0\div 10,0$ ,  $4,0\div 5,0$ ,  $20,0\div 24,0$ ;  $7,0\div 8,0$ ,  $3,0\div 4,0$ ,  $0,2\div 0,6$ ,  $2,0\div 3,0$ ), плавку полученной шихты при  $1350^{\circ}\text{C}$ . Полученный плав перерабатывают в соответствии с заявляемым способом. В исходном сподуменовом

концентрате, использованном в способе-прототипе, содержится 3,7% мас. лития и отсутствует калий, а полученный в результате переработки концентрата сухой кек содержит менее 0,1% мас. лития, что соответствует извлечению лития из концентрата в раствор более 98%.

В таблице приведены результаты реализации заявляемого способа и, для сравнения, способа-прототипа.

Таблица - Сравнительные показатели процесса извлечения лития из литийсодержащих концентратов по заявляемому способу и способу-прототипу.

№ примера	Способ осуществления	Термоактивация концентрата		Сульфатизация активированного концентрата		Расход флюсов при приготовлении шихты из кек и флюсов, % масс.	
		T, °C	τ, мин	T, °C	τ, мин	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
1	Заявляемый способ	не применяется		95+100	4÷6	11,1÷11,3	4,2÷4,3
2	Способ-прототип	1100	60	250	60	15,0÷20,0	9,0÷11,0

Примечание: в заявляемом способе и в способе-прототипе получены образцы ситаллов с одинаковыми свойствами: коэффициент термического расширения, °C<sup>-1</sup> – 35·10<sup>-7</sup>, термостойкость, °C – 900, предел прочности при сжатии, МПа – 30.

Из данных, представленных в таблице, следует, что, в сравнении со способом прототипом, использование заявляемого способа позволяет существенно снизить энергозатраты на стадии термоактивации литиевого концентрата и последующего его вскрытия, а также продолжительность процесса переработки концентрата. Кроме того, по сравнению со способом-прототипом заявляемый способ позволяет при подготовке шихты для варки ситалла снизить расход дорогостоящих карбоната лития не менее чем на 24,7% и карбоната калия не менее чем на 52,2%. Так же, как видно из данных таблицы, ситалл, полученный заявляемым способом, не уступает ситаллу, полученному по способу-прототипу.

Как указано в описании способа-аналога переработки лепидолитового концентрата, указанный способ позволяет на стадии вскрытия данного концентрата извлечь из него лишь 94% лития и часть калия, тогда как заявляемый способ при вскрытии данного концентрата позволяет полностью извлечь литий и калий в целевые продукты технологии - раствор (сульфатов лития и калия) и ситалл. Также заявляемый способ, в сравнении с указанным способом-аналогом, позволяет многократно снизить энергозатраты на стадии вскрытия сырья и продолжительность процесса вскрытия.

#### Источники информации

1. Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. и др. Литий, его химия и технология. М.: Атомиздат, 1960. - 200 с.

2. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970. - 408 с.

3. Старшов В.А., Тюменцева С.И., Колмагорова И.В., Самойлов В.И. Использование лития в производстве керамики и ситаллов // Проблемы комплексного освоения рудных и нерудных месторождений Восточно-Казахстанского региона: Сб. матер. I Междунар. науч.-техн. конф. - Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2001. - С.129-131.

#### Формула изобретения

Способ переработки литиевого концентрата, включающий сульфатизацию концентрата серной кислотой, выщелачивание сульфатизированного концентрата,

разделение пульпы выщелачивания на сульфатный раствор и нерастворимый кек, промывку кека от сульфатного раствора, сушку промытого кека, приготовление шихты из сухого кека с карбонатами лития, калия и натрия, оксидами магния, кальция, титана, цинка и трехвалентного хрома и с криолитом, плавление приготовленной шихты, слив  
5 полученного плава в заливочную форму, его охлаждение, извлечение полученной формовки из формы и термообработку формовки с образованием ситалла, отличающийся тем, что в качестве исходного концентрата используют лепидолитовый концентрат, который без предварительной термоактивации подвергают сульфатизации при температуре  $95\div 100^{\circ}\text{C}$  в течение  $4\div 6$  мин, а приготовление шихты из сухого кека с  
10 упомянутыми карбонатами, оксидами и криолитом осуществляют при расходе карбоната лития и карбоната калия  $11,1\div 11,3$  мас.% и  $4,2\div 4,3$  мас.% соответственно.

15

20

25

30

35

40

45